

公 表 特 許 公 報 (A)

平 4 - 504571

公 表 平 成 4 年 (1992) 8 月 13 日

④ Int. Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	審 査 請 求 未 請 求	
C 07 C 25/22		7731-4H	予 備 審 査 請 求 有	部 門 (区 分) 3 (2)
25/24		7731-4H		
43/225	C	7375-4H※		

(全 12 頁)

④ 発 明 の 名 称 液晶特性を有するフェニルナフタレン

⑥ 特 願 平 2 - 502987

⑥ 翻 訳 文 提 出 日 平 3 (1991) 7 月 16 日

⑥ 出 願 平 2 (1990) 1 月 16 日

⑥ 国 際 出 願 PCT / GB90 / 00069

⑥ 国 際 公 開 番 号 WO90 / 08119

⑥ 国 際 公 開 日 平 2 (1990) 7 月 26 日

優先権主張 ⑥ 1989 年 1 月 16 日 ⑥ イギリス (GB) ⑥ 8900870.0

④ 発 明 者 グレイ, ジョージ・ウィリアム イギリス国、ノース・ハンバーサイド・エイチ・ユー・16・4・デ
イー・ゼット、コッティングハム、ニューゲート・ストリート、グ
レンウッド (番地なし)

④ 出 願 人 イ ギ リ ス 国 イギリス国、ロンドン・エス・ダブリュ・6・1・ティー・アー
ル、ホワイトホール (番地なし)

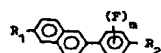
④ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外 4 名

④ 指 定 国 AT (広域特許), BE (広域特許), CH (広域特許), DE (広域特許), DK (広域特許), ES (広域特許), FR
(広域特許), GB, GB (広域特許), IT (広域特許), JP, KR, LU (広域特許), NL (広域特許), SE (広
域特許), US

最終頁に続く

請 求 の 範 囲

1. 一般式 I :

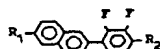


式 I

(式中、R₁ 及び R₂ は C₁ - 10 のアルキル、アルコキシル、
パーフルオロアルキル、パーフルオロアルコキシル及びア
ルキニルの中から選択され、R₁ は CN でもよく、また R₂
はフッ素又は NCS でもよい。m は 0、1 又は 2 であり、
但し、R₁ がアルキル又はアルコキシル、R₂ がアルキル、
アルコキシル、パーフルオロアルキル又は CN ならば、m
は 1 又は 2 である。) で表されるフェニルナフタレン。

2. R₁ 及び R₂ がアルキル及びアルコキシルの中から独立
的に選択され、m が 1 又は 2 であることを特徴とする請求
項 1 に記載のフェニルナフタレン。

3. 式 :



で表されることを特徴とする請求項 2 に記載のフェニルナ
フタレン。

4. R₁ がアルキル又はアルコキシルであり、R₂ がフッ素

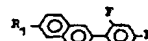
であることを特徴とする請求項 1 に記載のフェニルナフ
タレン。

5. 式 :



で表されることを特徴とする請求項 4 に記載のフェニルナ
フタレン。

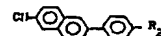
6. 以下のいずれかの式 :



で表されることを特徴とする請求項 4 に記載のフェニルナ
フタレン。

7. R₁ が CN であり、R₂ がアルキル、アルコキシル又は
アルキニルであることを特徴とする請求項 1 に記載のフェ
ニルナフタレン。

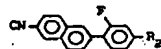
8. 式 :



(式中、R₁ はアルキル又はアルコキシルである。) で表
されることを特徴とする請求項 7 に記載のフェニルナフタ

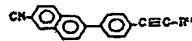
レン。

9. 式:



(式中、R₂はアルキル又はアルコキシルである。)で表されることを特徴とする請求項7に記載のフェニルナフタレン。

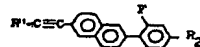
10. 式:



(式中、R'はアルキルである。)で表されることを特徴とする請求項7に記載のフェニルナフタレン。

11. R₁がアルキニルであり、R₂がアルキル又はアルコキシルであることを特徴とする請求項1に記載のフェニルナフタレン。

12. 式:



(式中、R₂はアルキル又はアルコキシルであり、R'はアルキルである。)で表されることを特徴とする請求項

11に記載のフェニルナフタレン。

13. 以下のいずれかの式:



(式中、R₁はアルキル又はアルコキシルである。)で表されることを特徴とする請求項1に記載のフェニルナフタレン。

14. 少なくとも1種の成分化合物を請求項1に記載の式1で表されるフェニルナフタレンとする、少なくとも2種の成分化合物の混合物である液晶材料。

15. 前記液晶材料が、式I(式中、R₁がアルキル若しくはアルコキシルで、R₂がフッ素であるか、R₁がアルキニルで、R₂がアルキル若しくはアルコキシルであるか、又はR₁がCNで、R₂がアルキル、アルコキシル若しくはアルキニルである。)で表されるフェニルナフタレンを5〜50重量%含んでいるネマチック材料であり、またこの材料が、式IIA、IIB又はIIC:

明 細 書

液晶特性を有するフェニルナフタレン

本発明は、液晶特性を有する新規フェニルナフタレン、並びに液晶材料及び液晶装置での該フェニルナフタレンの使用に関する。

液晶材料及び液晶装置は、ネマチック若しくはコレステリック(N若しくはN*)相、又はスメクチック(S)相、特にキラルスメクチックC(Sc*)若しくはスメクチックA(SA)相の電気光学特性を利用している。使用されている最も一般的な型の液晶材料は、ネマチック相を示す液晶材料であり、これらは、例えば腕時計、置時計、計算機、電子表示装置等で広範に使用されている。

Sc*相は数msec、更には数μsecで切替えられ得るので、強誘電性Sc*相を示す液晶材料は、テレビ又はVDUスクリーンのような高速切替表示装置で役立つ。Sc*切替の原理はとりわけ、N. A. Clark及びS. T. LagerwallによりApp-Phys Lett 36(1980)899に記載されている。

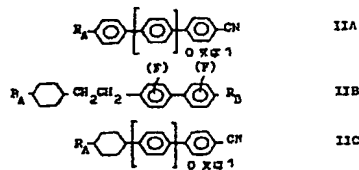
SA液晶相を示す材料は、電傾効果を利用する表示装置で使用される。

液晶材料は好ましくは、製造が簡単であり、また好まし

(式中、R₁及びR₂は独立にC₁₋₁₀のn-アルキル又はn-アルコキシルであり、(F)は環の1つがフルオロ置換を有することを示している。)で表される化合物を50〜95重量%含んでいることを特徴とする請求項14に記載の液晶材料。

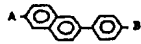
16. 式I(式中、R₁及びR₂はn-アルキル又はn-アルコキシルの中から選択され、mは1又は2である。)で表されるフェニルナフタレンを1〜99重量%含んでいる強誘電性キラルスメクチックC液晶材料であり、この材料が、1〜20重量%の光学活性化合物を含み、全体で100重量%になることを特徴とする請求項14に記載の液晶材料。

17. mが2であり、フッ素が2位、3位にあることを特徴とする請求項16に記載の材料。



くは電圧を含む広範な温度域で持続し、複屈折のような有用な物理化学特性を有する液晶相を示している。液晶材料の用途によっては、例えばいわゆる“電圧制御複屈折”(ECB)効果形装置(例えばM. F. Schiackel及びK. Fahrenshon, App. Phys. Lett. (1971), 19, 2912を参照)、薄膜トランジスタ(TFT)又は傾ねじれネマチック(STN)装置で、高複屈折が要求されている。全ての好ましい必要特性が単一の液晶化合物中に認められることは稀であり、一般に液晶材料は成分化合物の混合物からなっている。このような使用に適した非常に多量の液晶化合物は公知であり、当業者には明白であろう。

フェニルナフタレン系を主成分とする式:



で表される液晶化合物は知られている。例えばBull. Soc. Chim. Fr. (1975) 11-12(2) 2521-6は上記式(式中Aはアルコキシであり、Bはアルキル又はアルコキシである。)で表される化合物を記載し、Helv. Chim. Acta (1985) 68(5)

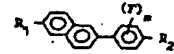
で選択される。

アルキル又はアルコキシ置換基であるR₁及び/又はR₂は好ましくは、ネマチック材料で使用するには1~8個の炭素原子を含み、スメクチック材料で使用するには3~12個の炭素原子を含んでいる。ネマチック材料で使用するには、R₁をアルキル若しくはアルコキシ、R₂をフッ素とする化合物、R₁をアルキニル、R₂をアルキル若しくはアルコキシとする化合物、又はR₁をCN、R₂をアルキル、アルコキシ若しくはアルキニルとする化合物が好ましい。スメクチック材料用としては好ましくは、R₁及びR₂をn-アルキル又はn-アルコキシの中から選択し、mは1又は2、特に2であり、好ましくは2位及び3位にフッ素を有する。

式Iで表されるフェニルナフタレンの好ましい全体構造を以下の式(式中、R及びR'は独立的にアルキル又はアルコキシであり、R''はアルキルである)で表す。

1406-26は上記式(式中Aはアルキル又はアルコキシであり、Bはシアノ又はトリフルオロメチルである。)で表される化合物を記載している。本発明人は、改良された又は以前の特性にとって代わる液晶特性を提供する新規化合物を確定する目的で更にフェニルナフタレン系を探索するために、合成有機化学の進歩を適用した。

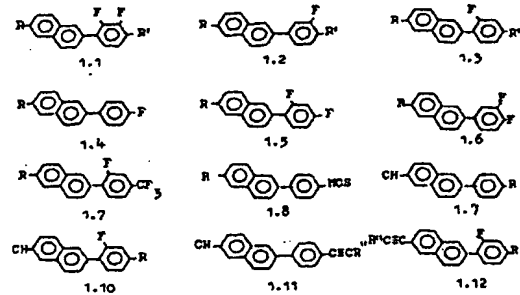
本発明は、一般式I:



式I

(式中、R₁及びR₂はC₁₋₁₀のアルキル、アルコキシ、パーフルオロアルキル、パーフルオロアルコキシ及びアルキニルの中から選択され、R₁はCNでもよく、またR₂はフッ素又はNCSでもよい。mは0、1又は2であり、但し、R₁がアルキル又はアルコキシ、R₂がアルキル、アルコキシ、パーフルオロアルキル又はCNならば、mは1又は2である。)で表されるフェニルナフタレンを提供する。

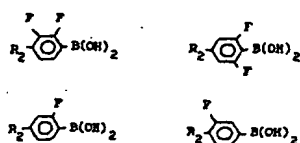
後述する本発明の好ましい実施例はとりわけ、製造の簡単さ及びその液晶特性を考慮して、特に高複屈折ネマチック又は強誘電性Sc*液晶材料への使用の好適性を考慮し



ネマチック材料で使用するには、1.4、1.5、1.6、1.9、1.10、1.11及び1.12の構造が好ましい。スメクチック材料用には、1.1の構造が好ましい。

添付図面の第1図に示す一般に適用し得るルートA~Dにより式Iのフェニルナフタレンを製造し得る。これらのルートでは、個々の段階の反応条件はよく知られているが、最終生成物を得るために全ての段階を組み合わせることは新製法である。最初に分子中にアミノ基をR₁として組み込み、例えば段階D1の硫酸をパラプロモアニリンと結合させ、次いでアミノ基をイソチオシナネートに変換して、R₁がNCSの化合物、例えば1.8を製造するのが好ましい。この製造方法は当業者には明白であろう。

式：



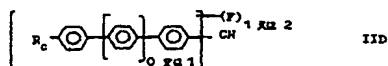
(式中、R₂はアルキル又はアルコキシルである。)で表される中間体の製造方法は、とりわけ公衆されたW O 89/02425及びW O 89/08687に記載されている。

本発明は更に、少なくとも1種の成分化合物を式Iのフェニルナフタレンとする少なくとも2種の成分化合物の混合物である液晶材料を提供する。この材料は、ネマチック又はスメクチック(例えばスメクチックC、S、*若しくはS_A)液晶相を示し得る。

特に式Iで表される多量のフェニルナフタレンは高複屈折であり、前述した如くこの特性を必要とする用途には好適となる。特に、アルキル基を含んでいる式Iの化合物の複屈折は高くなり得る。ある化合物の融点はかなり高いけれども、場合によっては、例えば1.1.1.2.1.3.

号、英国特許第2027708号、英国特許第2027027号、英国特許第2063250号、英国特許第2071649号、英国特許第2070594号、英国特許第2071131号、英国特許第2081707号、英国特許第2079275号、英国特許第2080820号、英国特許第2089345号、英国特許出願公開第8203798号、ヨーロッパ特許第0060646号、英国特許第2111974号、米国特許第4482472号、英国特許第2118934号、米国特許第4506957号、英国特許第2121406号、ヨーロッパ特許出願公開第83303348.3号、英国特許第2134110号、ヨーロッパ特許出願公開第8430494.3号、ヨーロッパ特許出願公開第84303240.0号に記載の化合物が挙げられる。

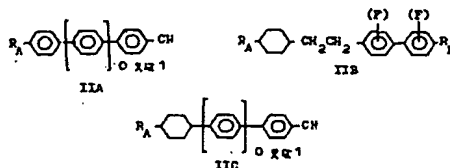
高い複屈折が所望される用途に使用するには、混合物は更に、式IID:



(式中、R₂はC₁₋₁₀のn-アルキル又はn-アルコキシ

特表平4-504571(4)

1.5.1.6.1.7.1.10及び1.12のようにフェニル環上に1個以上のフルオロ置換側基を導入することにより、融点を有用に下げることができる。式Iのフェニルナフタレンを、ネマチック液晶材料の成分及び他の公知のネマチック液晶化合物、特に例えば一般式IIA、B及びC:



(式中、R₂及びR₃は独立的にC₁₋₁₀のn-アルキル又はn-アルコキシであり、(F)は環の1つがフルオロ置換基を有することを示している。)で表される化合物、特に一般式IIAで表される化合物として使用し得る。ネマチック液晶材料の成分として有用に含まれ得る他の公知の化合物としては、例えば英国特許第1551043号、英国特許第1556994号、英国特許第1592147号、英国特許第1587819号、英国特許第1603076号、英国特許第2011940号、英国特許第2023136

ルであり、任意の1カ所又は2カ所の使用可能な置換位置にフルオロ置換基があってもよい)で表される1種以上のフッ素化シアノビフェニル又はターフェニルを含み得る。式IIDで表される化合物は知られており(PCT/GB 89/00647)、この化合物を加えることで複屈折を更に高めることができる。

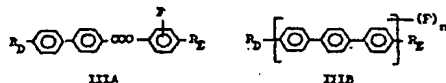
本発明のネマチック液晶材料は更に、コレステリック相を誘起させるための1種以上の光学活性化合物[特に式IIA(式中R₂は(+)-2-メチルブチルである。)で表されるビフェニル]及び1種以上の多色性染料(pleochronic dyes)を含み得る。

専一的ではないが通常、ネマチック液晶材料は5~50重量%の他の公知のネマチック材料を含み得る。光学活性化合物及び/又は多色染料が存在するとしても、一般にせいぜい1重量%までである。

式Iで表されるフェニルナフタレンをスメクチックC混合物の成分として使用してもよい。上記構造1.1の化合物は広範な温度域で持続するS_C相を示し、この化合物を使用すると、高速度、例えばmsecレベルの切替速度を示すS_C=混合物が得られ得るので、スメクチックC混合物

の成分として使用するには、この化合物が特に好ましい。

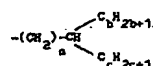
S c 相を示す他の化合物は、個々の成分化合物に対して特性の改良された混合物を提供する。S c 相を示し、このように使用され得る好ましい公知の化合物には、式 I I I A 及び I I I B :



(式中、R₁及びR₂は独立にC₁-C₁₀のn-アルキル又はn-アルコキシであり、式I I I Bのnは1又は2である。)で表される公知の化合物が含まれる。式I I I Aでは、フッ素置換基がエステル結合に隣接しているのが好ましい。式I I I Bでは、フッ素はn=1のときには中心環上にあるのが好ましく、n=2のときには2、3位、又は、2'、3'位にあるのが好ましい。

S c 混合物は更に、望ましくないスメクチック相(例えばS_a)を抑制するか又はより高温で相転移配列S_c→S_aを促進する添加剤を含み得る。これらの目的で使用し得る添加剤の例としては、式I I I C又はI I I D :

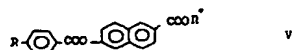
[式中、R₁はシクロアルキル、環状テルペノイド環系、C₁-n-アルキル又はC₁-n-分枝状アルキル、特に式:



(式中、aは0又は1~6の整数であり、b及びcは独立に1~6である。)で表されるC₁-nのn-アルキル又は分枝状アルキルである。)で表される不斉置換基を含む公知の化合物である。このような化合物では、R₁はメチル、CH(CH₃)₂又は特異置換基が好ましい。

このような添加物の好適な例はW O 87/07890及びP C T/G B 88/01111に記載されている。

他の好ましい型の光学活性添加物は、例えば式V :

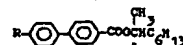


(式中、R₁はC₁-nのn-アルキル又はn-アルコキシであり、R₂は1-メチリヘプタールである。)で表される。W O 87/06577に開示されているナフチルエステルである。



(式中、R₁及びR₂は独立にC₁-C₁₀のn-アルキル又はn-アルコキシである。)で表される化合物が挙げられる。

混合物がS c 相を示すようにさせるときには、混合物中に1種以上の光学活性化合物、即ち「添加物(dopants)」を加える必要がある。このような多種多様な添加物、例えばヨーロッパ特許出願公開第0110299号に記載の化合物、即ち式:



(式中、RはC₁-C₁₀のn-アルキル又はアルコキシルである。)で表される1-メチルエプタノールのエステルは知られている。

しかしながら、特に好ましい添加物は、式I V :



有利には、S c 相混合物は、相反する螺旋状ねじり効果を有する少なくとも2種の光学活性添加物を含み得る。

専一的ではないが通常、本発明の強誘電性S c 相混合物は、1~99重量%の式Iの化合物と、S c 相を示す0~99重量%の他の化合物と、0~30重量%の添加剤と、1~20重量%の光学活性化合物とを含み得る。

本発明の液晶材料を構造及び操作方法が公知の表示装置に使用し得る。電気光学表示装置は通常2つの基板からなり、これらの基板の間に液晶材料相が挟まれ得る。少なくとも一方の基板は光学的に透明であり、両方の基板は、好ましくは透明材料からなる電極を対向面上に有する。電極を介して液晶材料相に電界を適用することにより、直接又は好ましくは1つ以上の偏光フィルターを通して見ることが出来る電気光学効果が得られる。

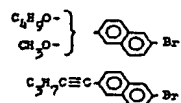
E C B 効果形装置で使用するには、本発明の高複屈折ネマチック材料を有するのが特に好適であり得る。これらの高複屈折ネマチック材料は更に、液晶材料の小さな液滴が透明ポリマーのマトリックス内に分散している高分子分散液晶(p D L C)材料で使用するのに特に好適であり得る。

これから、式Iのフェニルナフタレンの製造用の概略的

なルートA, B, C, Dを示す第1図を照して、本発明の非制限的な実施例を説明する。

各合成では、硫酸マグネシウムで乾燥した。

実施例1-式:



で表される物質を製造するために使用するルートA

段階A1 (R=ブチル)

1-ブロモブタン (50 g, 0.36 mol) をアセトン (90 ml) に溶解した溶液を、アセトン (1 L) 中 2-ヒドロキシ-6-ブロモナフタレン (40 g, 0.18 mol) 及び炭酸カリウム (51 g, 0.37 mol) の攪拌溶液混合物に滴下した。攪拌した混合物を還流下で 24 時間加熱した。炭酸カリウムを除去し、溶液に水を加えて、生成物をエーテル中に (2 度) 抽出した。一緒にしたエーテル抽出物を水、5% 水酸化ナトリウム及び水で洗浄し、乾燥した。溶媒及び過剰の 1-ブロモブタンを真空除去して、オフホワイト粉末を得、この粉末をエタノールから再結晶した。収量 32.2 g (64%)、融点 52~5

3℃に暖め、次いで炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、分離した水相をジクロロメタンで洗浄した。一緒にした有機抽出物を水で洗浄して、乾燥した。溶媒を真空除去し、残留物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル/ジクロロメタン) で精製して、無色の固体を得た。収量 7.20 g (9%)、融点 93~94℃。

段階A3

ペンター-1-イン (1.02 g, 0.015 mol) を乾燥 THF (10 ml) に溶解し、攪拌し、(-5~0℃) に冷却した溶液に、n-ブチルリチウム溶液 (6 ml, ヘキサン中に 2.5 m) を乾燥窒素下で滴下した。この混合物を室温で 15 分間攪拌し、(段階A2で製造した) 6-ブロモナフト-2-イルトリフレート (4.80 g, 0.0135 mol) を乾燥 THF (20 ml) に溶解した溶液を -5~0℃ で滴下し、次いでテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) ("TTPP") (0.5 g, 0.43 mmol) を添加した。混合物を還流下で加熱し (90℃で 4 時間)、次いで 10% 塩酸中に注入した。生成物をエーテル中に (2 度) 抽出し、一緒にしたエーテル抽出物を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、乾燥

3℃。

R をメチルとする代替方法では、2-ヒドロキシ-6-ブロモナフタレン (50 g, 0.224 mol) 及び水酸化カリウム (15 g, 0.268 mol) の攪拌した水溶液に、硫酸ジメチル (33.80 g, 0.268 mol) を室温で添加した。攪拌した混合物を 70℃ で 1 時間加熱し、一晩中室温で攪拌した。生成物を分別して、10% 水酸化ナトリウム、水で洗浄し、十分に乾燥し、次いでジクロロメタン中に抽出した。有機抽出物を 10% 水酸化ナトリウム、水で洗浄し、乾燥した。溶媒を真空除去して、無色の固体を得た。収量 50.9 g (96%)、融点 108~110℃。

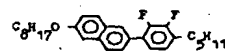
段階A2

N-フェニルトリフルアミド (4.93 g, 0.0138 mol) を乾燥ジクロロメタン (25 ml) に溶解した溶液を、2-ヒドロキシ-6-ブロモナフタレン (2.80 g, 0.0126 mol) を乾燥ジクロロメタン (40 ml) 及び乾燥トリエチルアミン (2.55 g, 0.025 mol) に溶解させて、攪拌し、(-78℃) に冷却した溶液に乾燥窒素下で滴下した。攪拌した混合物を一晩中

した。溶媒を真空除去し、粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル/石油留分 (沸点 40~60℃)) で精製して、無色の固体を得た。収量 2.10 g (57%)。

この生成物を段階B1, C1, D1で直接使用するか又は公知の方法で還元して、アルキニル基をアルキル基に変換することができた。

実施例2-式:



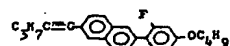
で表される物質の製造のために使用するルートB

段階B1

上記段階A1を介して製造した 2-オクチルオキシ-6-ブロモナフタレン (1.75 g, 5.22 mmol) の溶解したエタノール (15 ml) 溶液を、(公知の) 1-ペンチル-2,3-ジフルオロフェニル硫酸 (1.60 g, 7.02 mmol) 及び TTPP (0.312 g, 0.27 mmol) をベンゼン (30 ml) に溶解させて、攪拌した溶液及び 2M 炭酸ナトリウム (30 ml) に乾燥窒素下で室温にて添加した。攪拌した混合物を還流下で 23 時間加熱した (100℃)。生成物を 2 度エーテル中に抽出し、

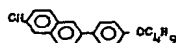
一緒にしたエーテル抽出物を塩水で洗浄し、乾燥した。溶媒を真空除去し、残留物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル／石油留分（沸点40～60℃）－ジクロロメタン10：1）で精製して、無色の固体を得た。この固体をエタノール－酢酸エチル（20：1）から再結晶して、無色の結晶を得た。収量1.90g（83％）。

段階A3の生成物及び公知の1-ブチルオキシ-3-フルオロフェニル硫酸を使用し、同様の方法により、式：



で表される化合物を製造した。収率63％。

実施例3-式：



で表される物質の製造のために使用するルートC

段階C1

乾燥DMP（75ml）中2-メトキシ-6-ブロモナフタレン（12g, 0.051mol）及びシアニ化銅（I）（5.26g, 0.059mol）の混合物を185℃で5時間加熱した。冷却した混合物を10％塩酸中に注入

0.24mol）、段階C2の生成物（4g, 0.024mol）、トリエチルアミン（4.9g, 0.049mol）。収量7.20g（99％）、融点93～94℃。

段階C4

硫酸カップリング段階の方法は段階B1で説明した通りであり、ブロモナフタレンの代わりに段階C3の生成物を使用し、またTTPPと共に塩化リチウムを添加した。量は以下の通りである：段階C3の生成物（0.53g, 1.76mmol）、WO 89/02425の30～31ページに記載の如く製造した4-n-ブチルオキシフェニル硫酸（0.45g, 2.32mmol）、TTPP（0.13g, 0.11mmol）、塩化リチウム（0.22g, 5.22mmol）。粗生成物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル／石油留分（沸点40～60℃）－ジクロロメタン1：1）で精製し、無色の固体を得、この固体をヘキサン－ジメトキシエタン（1：1）から再結晶して、無色の結晶を得た。収量0.30g（58％）。

同様の方法により、式：



し、生成物をエーテル中に抽出した。不溶性の塩を濾去し、分離した水層を塩水で洗浄し、乾燥した。溶媒を真空除去し、残留物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル／石油留分（沸点40～60℃）－ジクロロメタン1：2）で精製して、淡黄色固体を得た。収量7.60g（81％）、融点103～104℃。

段階C2

段階C1の生成物（6.90g, 0.0377mol）を乾燥ジクロロメタン（125ml）に溶解し、攪拌し、（-78℃に）冷却した溶液に、三臭化硼素（24g, 10.0ml, 0.0956mol）の溶解した乾燥ジクロロメタン（200ml）溶液を乾燥窒素下で滴下した。攪拌した混合物を一晩中室温に置いた。水を注意深く添加して、黄色沈殿物を生成させた。生成物を2度エーテル中に抽出し、一緒にした有機抽出物を水で洗浄して、乾燥した。溶媒を真空除去した。収量6.40g（100％）、融点156～157℃。

段階C3

製造方法は前記段階A2で記載した通りである。量は以下の通りである：N-フェニルトリフルアミド（9g, 0.

で表される化合物を製造した。4-ブチルオキシ-2-フルオロフェニル硫酸をWO 89/02425の34～35ページに記載の如く製造した。4-ペンター-1-イニルフェニル硫酸を以下の如く製造した。

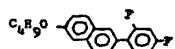
ペンター-1-イン（5.28g, 0.078mol）を乾燥THF（50ml）に溶解し、攪拌し、（-5～0℃に）冷却した溶液に、n-ブチルリチウム溶液（7.8ml, ヘキサン中に10M, 0.078mol）を乾燥窒素下で滴下した。この混合物を10分間攪拌し、次いで乾燥塩化亜鉛（10.80g, 0.079mol）の溶解した乾燥THF（100ml）溶液を-5～0℃で滴下した。混合物を室温で15分間攪拌し、パラヨードプロモベンゼン（5.28g, 0.078mol）の溶解した乾燥THF（100ml）溶液を-5～0℃で滴下した。次いで、TTPP（2.31g, 2.0mmol）を添加した。混合物を一晩中攪拌し、次いで10％塩酸中に注入した。生成物を2度エーテル中に抽出し、一緒にしたエーテル抽出物を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、乾燥した。溶媒を真空除去した。収量14.20g（82％）。

WO 89/02425の31ページに記載の段階1B

特表平4-504571 (8)

で使用したのと同じの方法により された試験中のこの1-ブromo-4-ペンto-1-イニルベンゼン (13.45 g, 0.06 mmol) の収率は91%であった。使用量は次の通りである: マグネシウム (1.7 g, 0.07 mmol), 硫酸トリイソプロピル (23 g, 0.12 mmol)。

表 4-式:



で表される物質の製造のために使用するルートD

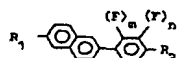
段階D1

(段階A1で製造した) 2-ブromo-6-ブトキシナフタレン (8.60 g, 0.031 mmol) を乾燥THF (60 ml) に溶解し、攪拌し、(-78℃に) 冷却した溶液に、N-ブチルリチウム (12.40 ml, ヘキサン中に2.5M, 0.031 mmol) を乾燥窒素下で滴下した。反応混合物をこのような条件下で2.5時間維持し、次いで硫酸トリイソプロピル (12 g, 0.064 mmol) を乾燥THF (50 ml) に溶解し、予め冷却した溶液を-78℃で滴下した。混合物を一晩中室温に暖め、次いで10%塩酸 (80 ml) と一緒に1時間攪拌した。生成物を

で表される化合物を製造した。

表 5-製造した化合物の特性

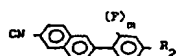
表 1



R_1	R_2	n	n'	液晶転移(℃)
1.1* n-C ₈ H ₁₇ O	n-C ₈ H ₁₇	1	1	K 36 S _a 44.5 S _a 75 N 83.5 I
1.4 n-C ₈ H ₁₇ O	F	0	0	K 128.5 (N 112.9) I
1.5 n-C ₈ H ₁₇ O	F	1	0	K 72 (N 83.0) I
1.6 n-C ₈ H ₁₇ O	F	0	1	K 81.5 N(42.0) I
1.7 n-C ₈ H ₁₇ O	CF ₃	1	0	K 78.5 S _a 105.5 I
1.12 n-C ₈ H ₁₇ C≡C	n-C ₈ H ₁₇ O	1	0	K 88.5 N 108.5 I

* この化合物は20℃でΔn = 0.19の複屈折を示した。

表 2



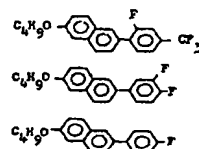
R_1	n	液晶転移(℃)
1.9 OC ₆ H ₅	0	K 98.5 N 187.5 I
1.10 OC ₆ H ₅	1	K 84.5 N 128.5 I
1.11 C≡CC ₆ H ₅	0	K 113 N 198 I

2度エーテル中に抽出し、一緒にした抽出物を水で洗浄し、乾燥した。溶液を真空除去し、無色の固体を得た。収量8.5 g (100%)。

段階D2

段階D1で製造した酸 (2.27 g, 9.30 mmol) と、(公知の) 1-ブromo-2,4-ジフルオロベンゼン (1.37 g, 7.10 mmol) とのカップリングを、TTPP (0.26 g, 0.23 mmol) を使用して前記段階B1の方法により実施した。生成物をエタノールから再結晶して、無色の結晶を得た。収量1.40 g (63%)。

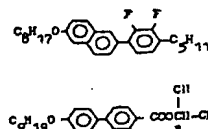
同様の方法を適用し、また公知の4-ブromo-3-フルオロトリフルオロメチルベンゼン、1-ブromo-3,4-ジフルオロベンゼン及びパラブromoフルオロベンゼンを使用して、式:



これらの特性は、式Iで表されるフェニルナフタレンが有用なネマチック及び/又はスメクチックC液晶特性を有し、また広範囲の温度域でこれらの有用な相を示すことを指している。

表 6-液晶特性 S c * 液晶混合物

式:



97.5重量%

2.5重量%

で表される組成の混合物を製造した。この混合物は

K 5 S c * 33 S_a 75 N 80.5 I

の液晶転移を示した。

混合物は以下に示す如き目見分極 P s (n C c m⁻¹)

及び S c * 円錐角 (cone angles) を示した。

表 3

温度(℃)	P s (n C c m ⁻¹)	円錐角(°)
32	0.1	3.5
30	1.3	6.5
28	1.8	8.5

25	2.2	10.5
20	2.8	11
1	2.9	
15	3.1	
10	3.3	
5	3.5	

2.0 μm のセルを25℃で使用して、この混合物の切替速度を以下の如く測定した。

表4

電圧 (Vピーク)	応答時間 (μsec)
20	120
30	76
40	54
50	45
60	37
70	32

従って、この混合物は、室温Sc*相を示す高速切替性誘電性Sc*材料である。

補正書の写し(翻訳文)提出書(特許法第114条の1)

平成3年7月16日

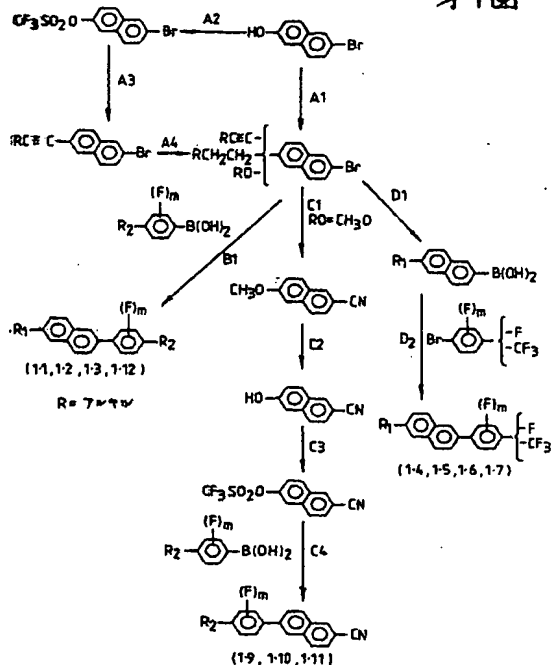
特許庁長官 渡 沢 重 殿

- 特許出願の表示 PCT/GB 90/00069
- 発明の名称 液晶特性を有するフェニルナフタレン
- 特許出願人
住所 イギリス国、ロンドン・エス・ダブリュ・1・1・ティール、ホワイトホール(登録なし)
名称 イギリス国
- 代理人 東京都新宿区新宿1丁目1番14号 山田ビル
(郵便番号160) 電話(03)3354-8121
(03) 弁理士 川口 義雄
(ほか4名)
- 補正書の提出年月日 1991年4月29日
- 添附書類の目録
(1) 補正書の翻訳文 1通



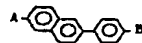
特表平4-504571()

才1図



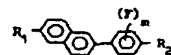
34 条補正別紙1

フェニルナフタレン系を主成分とする式:



で表される液晶化合物は知られている。例えば Bu 11 Soc Chim Fr (1975) 11-12 (2) 2521-6 は上記式(式中Aはアルコキシであり、Bはアルキル又はアルコキシである。)で表される化合物を記載し、Helv Chim Acta (1985) 68 (5) 1406-26 は上記式(式中Aはアルキル又はアルコキシであり、Bはシアノ又はトリフルオロメチルである。)で表される化合物を記載している。本発明人は、改良された又は以前の特性にとって代わる液晶特性を提供する新規化合物を確定する目的で更にフェニルナフタレン系を探索するために、合成有機化学の進歩を適用した。

本発明は、一般式I:



式I

(式中、R₁及びR₂はC₁-11のアルキル、アルコシル、パーフルオロアルキル、パーフルオロアルコシル及びア

ルキニルの中から選択され、 R_1 はCNでもよく、また R_1 はフッ素、CN又はNCSでもよい。 m は0、1又は2であり、但し、 R_1 がアルキル又はアルコキシル、 R_2 がアルキル、アルコキシル、パーフルオロアルキル又はCNならば、 m は1又は2である。)で表されるフェニルナフタレンを提供する。

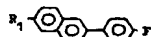
後述する本発明の好ましい実施例はとりわけ、製造の簡単さ及びその液晶特性を考慮して、特に高複屈折ネマチック又は強誘電性SmC液晶材料への使用の好適性を考慮して選択される。

アルキル又はアルコキシル置換基である R_1 及び/又は R_2 は好ましくは、ネマチック材料で使用するには1〜8個の炭素原子を含み、スメクチック材料で使用するには3〜12個の炭素原子を含んでいる。ネマチック材料で使用するには、 R_1 をアルキル若しくはアルコキシル、 R_2 をフッ素とする化合物、 R_1 をアルキニル、 R_2 をアルキル若しくはアルコキシルとする化合物、又は R_1 をCN、 R_2 をアルキル、アルコキシル若しくはアルキニルとする化合物が好ましい。スメクチックC材料用としては好ましくは、 R_1

フタレン。

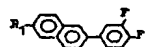
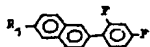
4. R_1 がアルキル又はアルコキシルであり、 R_2 がフッ素であることを特徴とする請求項1に記載のフェニルナフタレン。

5. 式：



で表されることを特徴とする請求項4に記載のフェニルナフタレン。

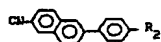
6. 以下のいずれかの式：



で表されることを特徴とする請求項4に記載のフェニルナフタレン。

7. R_1 がCNであり、 R_2 がアルキル、アルコキシル又はアルキニルであることを特徴とする請求項1に記載のフェニルナフタレン。

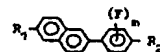
8. 式：



34 補正別紙 2

請求の範囲

1. 一般式 I：

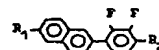


式 I

(式中、 R_1 及び R_2 はC₁₋₁₈のアルキル、アルコキシル、パーフルオロアルキル、パーフルオロアルコキシル及びアルキニルの中から選択され、 R_1 はCNでもよく、また R_2 はフッ素、CN又はNCSでもよい。 m は0、1又は2であり、但し、 R_1 がアルキル又はアルコキシル、 R_2 がアルキル、アルコキシル、パーフルオロアルキル又はCNならば、 m は1又は2である。)で表されるフェニルナフタレン。

2. R_1 及び R_2 がアルキル及びアルコキシルの中から独立に選択され、 m が1又は2であることを特徴とする請求項1に記載のフェニルナフタレン。

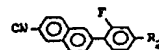
3. 式：



で表されることを特徴とする請求項2に記載のフェニルナ

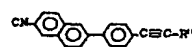
(式中、 R_1 はアルキル又はアルコキシルである。)で表されることを特徴とする請求項7に記載のフェニルナフタレン。

9. 式：



(式中、 R_1 はアルキル又はアルコキシルである。)で表されることを特徴とする請求項7に記載のフェニルナフタレン。

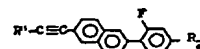
10. 式：



(式中、 R_1 はアルキルである。)で表されることを特徴とする請求項7に記載のフェニルナフタレン。

11. R_1 がアルキニルであり、 R_2 がアルキル又はアルコキシルであることを特徴とする請求項1に記載のフェニルナフタレン。

12. 式：



(式中、 R_1 はアルキル又はアルコキシルであり、 R_2 はアルキルである。)で表されることを特徴とする請求項1に記載のフェニルナフタレン。

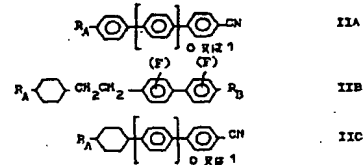
13. 以下のいずれかの式:



(式中、 R_1 はアルキル又はアルコキシルである。)で表されることを特徴とする請求項1に記載のフェニルナフタレン。

14. 少なくとも1種の成分化合物を請求項1に記載の式Iで表されるフェニルナフタレンとする、少なくとも2種の成分化合物の混合物である液晶材料。

15. 前記液晶材料が、式I(式中、 R_1 がアルキル若しくはアルコキシルで、 R_2 がフッ素であるか、 R_1 がアルキルで、 R_2 がアルキル若しくはアルコキシルであるか、又は R_1 がCNで、 R_2 がアルキル、アルコキシル若しくはアルキニルである。)で表されるフェニルナフタレンを5～50重量%含んでいるネマチック材料であり、またこの材料が、式IIA、IIB又はIIC:



(式中、 R_1 及び R_2 は独立にC₁～₁₀のn-アルキル又はn-アルコキシであり、(F)は環の1つがフルオロ置換を有することを示している。)で表される化合物を50～95重量%含んでいることを特徴とする請求項14に記載の液晶材料。

16. 式I(式中、 R_1 及び R_2 はn-アルキル又はn-アルコキシルの中から選択され、mは1又は2である。)で表されるフェニルナフタレンを1～99重量%含んでいる強誘電性キラルスメクチックC液晶材料であり、この材料が、1～20重量%の光学活性化合物を含み、全体で100重量%になることを特徴とする請求項14に記載の液晶材料。

17. mが2であり、フッ素が2位、3位にあることを特徴とする請求項16に記載の材料。

国際調査報告

PCT/JP 90/00069

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (Inventor's classification only)	
IPC: C 07 C 25/24, C 09 K 19/32, C 07 C 43/225, 255/54, 255/52	
2. FIELD OF SEARCH	
IPC: C 07 C 25/00, 43/00, 255/00, C 09 K 19/00	
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category	Relevance to the Invention
Y	Helvetica Chimica Acta, volume 68, fasc. 5, 14 August 1985. U.H. Sauk et al.: "Synthese und flüssigkristalline Eigenschaften 2,6-disubstituierter Naphthaline", pages 1406-1426 see the whole article cited in the application
Y	Molecular Crystals and Liquid Crystals + Letters, volume 99, no. 1/4, 1983, Gordon & Breach, Science Publishers, Inc., (US) G.M. Gray et al.: "Synthesis and properties of some 2-n-Alkyl-6-(4'-cyanophenyl)-naphthalenes-3,4-dihydronaphthalenes, and -1,2,3,4-tetrahydronaphthalenes", pages 123-138 see the whole article
4. STATEMENT OF THE INVENTOR	
The present invention relates to a liquid crystal material, more particularly to a liquid crystal material which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material, and which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material, and which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material.	
5. SUMMARY OF THE INVENTION	
The present invention relates to a liquid crystal material, more particularly to a liquid crystal material which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material, and which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material.	
6. BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS	
The drawings show the structure of the liquid crystal material, more particularly the structure of the liquid crystal material which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material, and which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material.	
7. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION	
The present invention relates to a liquid crystal material, more particularly to a liquid crystal material which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material, and which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material.	
8. INDUSTRIAL APPLICABILITY	
The present invention relates to a liquid crystal material, more particularly to a liquid crystal material which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material, and which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material.	
9. CLAIMS	
1. A liquid crystal material, comprising at least two components, each of which is a liquid crystal material, and which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material.	
2. The liquid crystal material of claim 1, wherein the components are selected from the group consisting of: (a) a liquid crystal material which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material, and which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material; (b) a liquid crystal material which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material, and which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material; (c) a liquid crystal material which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material, and which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material.	
10. REFERENCE TO THE PRIOR ART	
The present invention relates to a liquid crystal material, more particularly to a liquid crystal material which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material, and which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material.	
11. OTHER MATTER	
The present invention relates to a liquid crystal material, more particularly to a liquid crystal material which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material, and which is a mixture of at least two components, each of which is a liquid crystal material.	
12. SIGNATURE OF THE INVENTOR	
13. ADDRESS OF THE INVENTOR	
14. ADDRESS OF THE AGENT	
15. ADDRESS OF THE AGENT	
16. ADDRESS OF THE AGENT	
17. ADDRESS OF THE AGENT	
18. ADDRESS OF THE AGENT	
19. ADDRESS OF THE AGENT	
20. ADDRESS OF THE AGENT	
21. ADDRESS OF THE AGENT	
22. ADDRESS OF THE AGENT	
23. ADDRESS OF THE AGENT	
24. ADDRESS OF THE AGENT	
25. ADDRESS OF THE AGENT	
26. ADDRESS OF THE AGENT	
27. ADDRESS OF THE AGENT	
28. ADDRESS OF THE AGENT	
29. ADDRESS OF THE AGENT	
30. ADDRESS OF THE AGENT	
31. ADDRESS OF THE AGENT	
32. ADDRESS OF THE AGENT	
33. ADDRESS OF THE AGENT	
34. ADDRESS OF THE AGENT	
35. ADDRESS OF THE AGENT	
36. ADDRESS OF THE AGENT	
37. ADDRESS OF THE AGENT	
38. ADDRESS OF THE AGENT	
39. ADDRESS OF THE AGENT	
40. ADDRESS OF THE AGENT	
41. ADDRESS OF THE AGENT	
42. ADDRESS OF THE AGENT	
43. ADDRESS OF THE AGENT	
44. ADDRESS OF THE AGENT	
45. ADDRESS OF THE AGENT	
46. ADDRESS OF THE AGENT	
47. ADDRESS OF THE AGENT	
48. ADDRESS OF THE AGENT	
49. ADDRESS OF THE AGENT	
50. ADDRESS OF THE AGENT	
51. ADDRESS OF THE AGENT	
52. ADDRESS OF THE AGENT	
53. ADDRESS OF THE AGENT	
54. ADDRESS OF THE AGENT	
55. ADDRESS OF THE AGENT	
56. ADDRESS OF THE AGENT	
57. ADDRESS OF THE AGENT	
58. ADDRESS OF THE AGENT	
59. ADDRESS OF THE AGENT	
60. ADDRESS OF THE AGENT	
61. ADDRESS OF THE AGENT	
62. ADDRESS OF THE AGENT	
63. ADDRESS OF THE AGENT	
64. ADDRESS OF THE AGENT	
65. ADDRESS OF THE AGENT	
66. ADDRESS OF THE AGENT	
67. ADDRESS OF THE AGENT	
68. ADDRESS OF THE AGENT	
69. ADDRESS OF THE AGENT	
70. ADDRESS OF THE AGENT	
71. ADDRESS OF THE AGENT	
72. ADDRESS OF THE AGENT	
73. ADDRESS OF THE AGENT	
74. ADDRESS OF THE AGENT	
75. ADDRESS OF THE AGENT	
76. ADDRESS OF THE AGENT	
77. ADDRESS OF THE AGENT	
78. ADDRESS OF THE AGENT	
79. ADDRESS OF THE AGENT	
80. ADDRESS OF THE AGENT	
81. ADDRESS OF THE AGENT	
82. ADDRESS OF THE AGENT	
83. ADDRESS OF THE AGENT	
84. ADDRESS OF THE AGENT	
85. ADDRESS OF THE AGENT	
86. ADDRESS OF THE AGENT	
87. ADDRESS OF THE AGENT	
88. ADDRESS OF THE AGENT	
89. ADDRESS OF THE AGENT	
90. ADDRESS OF THE AGENT	
91. ADDRESS OF THE AGENT	
92. ADDRESS OF THE AGENT	
93. ADDRESS OF THE AGENT	
94. ADDRESS OF THE AGENT	
95. ADDRESS OF THE AGENT	
96. ADDRESS OF THE AGENT	
97. ADDRESS OF THE AGENT	
98. ADDRESS OF THE AGENT	
99. ADDRESS OF THE AGENT	
100. ADDRESS OF THE AGENT	

第1頁の続き

④Int. Cl. *	識別記号	庁内整理番号
C 07 C 255/52		7330-4H
255/54		7330-4H
331/28		7375-4H
C 09 K 19/32		6742-4H
19/42		6742-4H

優先権主張 ④1989年11月10日④イギリス(GB)④8925414.8

④発 明 者	トイン, ケネス・ジョンソン	イギリス国、ノース・ハンバーサイド・エイチ・ユー・6・8・キ ユー・ダブリュ、ハル、ホール・ロード・25
④発 明 者	レイシー, デビッド	イギリス国、ノース・ハンバーサイド・エイチ・ユー・18・9・エ ヌ・エヌ、ハル、キルデイル・クローズ・19
④発 明 者	ハード, マイケル	イギリス国、ノース・ハンバーサイド・エイチ・ユー・18・9・エ ヌ・エヌ、ハル、アンラバイ・パーク・ロード・サウス・22